

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001146401 A**

(43) Date of publication of application: **29.05.01**

(51) Int. Cl.

C01B 3/32

(21) Application number: **11325698**

(22) Date of filing: **16.11.99**

(71) Applicant: **MITSUBISHI ELECTRIC CORP**

(72) Inventor:
**MITSUTA KENRO
KOTOGAMI YOSHIHIDE
TSUCHINO KAZUNORI
ODAI YOSHIKI**

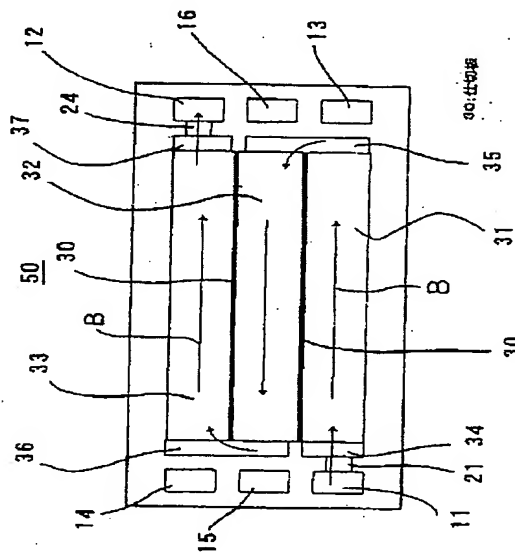
(54) **LAMINATION TYPE REFORMER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lamination type reformer capable of ensuring a high reforming ratio even when a remarkable temperature distribution is caused in a reforming cell.

SOLUTION: This lamination type reformer is equipped with partition plates 30 for turning back a reforming raw material gas entering from a reforming raw material gas feed hole 11 four times in a plane of the reforming cell 50 and then discharging the reforming raw material gas from a reformed gas discharging hole 12 in the plane of the reforming cell 50.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146401

(P2001-146401A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 3/32

識別記号

F I

C 0 1 B 3/32

テマコード (参考)

A 4 G 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-325698

(22) 出願日 平成11年11月16日 (1999.11.16)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 光田 憲朗

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 言上 佳秀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

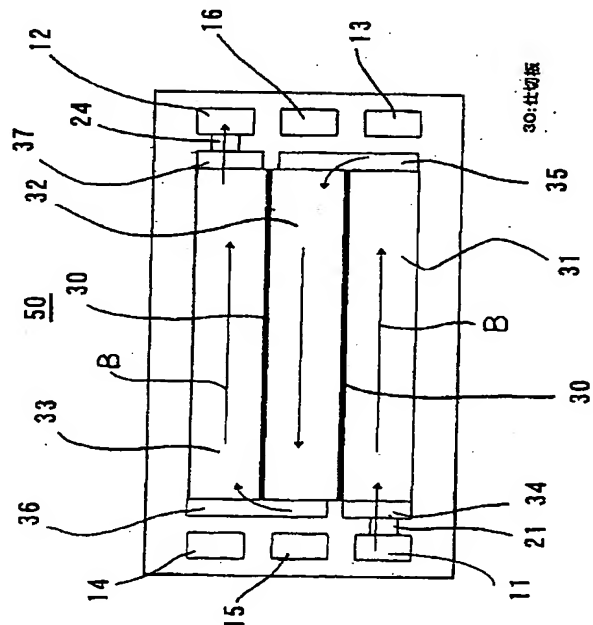
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型改質器

(57) 【要約】

【課題】 改質セル内に著しい温度分布が生じて高い改質率を確保することができる積層型改質器を得る。

【解決手段】 改質セル50の面内に、改質原料ガス供給孔11から入った改質原料ガスを前記面内で4回折り返した後に改質ガス排出孔12から排出させる仕切板30を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化触媒を有する板状の加熱セルユニットと、改質触媒を有するとともに改質原料ガス供給孔及び改質ガス排出孔が形成された板状の改質セルを含む改質セルユニットとが交互に積層された積層型改質器であって、

前記改質セルの面内には、前記改質原料ガス供給孔から入った改質原料ガスを前記面内で折り返した後に前記改質ガス排出孔から排出させる仕切板が設けられている積層型改質器。

【請求項2】 酸化触媒を有する板状の加熱セルユニットと、改質触媒を有するとともに改質原料ガス供給孔及び改質ガス排出孔が形成された板状の改質セルユニットとが交互に積層された積層型改質器であって、

前記改質セルユニットは、前記加熱セルユニットに隣接した第1の改質セルと、この第1の改質セルに隣接した第2の改質セルとを備え改質原料ガスは、前記改質原料ガス供給孔から前記第1の改質セルの面内に入って前記加熱セルユニットからの熱により改質ガスに改質され、その改質ガスは、前記第2の改質セルの面内を通して前記改質ガス排出孔から排出されるようになっている積層型改質器。

【請求項3】 第1の改質セルの面内には、改質原料ガスを面内で折り返す仕切板が設けられている請求項2に記載の積層型改質器。

【請求項4】 仕切板は、改質原料ガスを面内で複数回折り返すようになっている請求項1または請求項3に記載の積層型改質器。

【請求項5】 改質原料ガスはメチルアルコールであり、仕切板はアルミニウムで構成されている請求項1、請求項3、請求項4の何れかに記載の積層型改質器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、メタノール、DME（ジメチルエーテル）、都市ガス、ブタンなどのアルコール、エーテルや炭化水素を改質して水素を主成分とする改質ガスに変換する改質器に関する。さらに詳しくは、改質セルユニットと加熱セルユニットとが交互に積層された積層型改質器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の積層型改質器としては、本願出願人が出願した特開平5-319801号公報（特許第2672923号）に開示されたものが知られている。図8はその公報に開示された積層型改質器の側面構成図である。なお、この積層型改質器は、押さえ板や各種ガスの出入口ポート等も備えているが、簡単化のために、改質セルユニット及び加熱セルユニットのみが示されている。図において、4は酸化触媒を有する板状の加熱セルユニット、3は改質触媒を有する板状の改質セルユニットで、この例では4段の改質セル5から構成されてい

る。11は積層型改質器の一端側に形成され改質原料ガスを改質セル5の面内に導く改質原料ガス供給孔、12は積層型改質器の他端側に形成され改質セル5の面内の改質ガスを改質器の外部に排出する改質ガス排出孔である。

【0003】図9は図8の改質セル5の平面構成図である。6は改質セル5の構成部材である改質ガス分離板の凹部にベレット状もしくは板状の改質触媒が充填された充填部である。この充填部にはコルゲート状の金属製のフィンから構成された改質触媒が充填される場合もある。13は積層型改質器の改質ガス排出孔12側に形成され加熱セルユニット4内に酸化ガスを導く酸化ガス供給孔、14は改質原料ガス供給孔11側に形成され加熱セルユニット4内の酸化ガスを外部に排出する酸化ガス排出孔、15は改質原料ガス供給孔11と酸化ガス排出孔14との間に形成され加熱セルユニット4内に燃料ガスを導く燃料ガス供給孔、16は改質ガス排出孔12と酸化ガス供給孔13との間に形成され加熱セルユニット4内の燃料ガスを外部に排出する燃料ガス排出孔、22は充填部6の一端部に設けられた入口マニホールド、21は改質原料ガス供給孔11と入口マニホールド22とを接続した連絡路、23は充填部6の他端部に設けられた出口マニホールド、24は出口マニホールド23と改質ガス排出孔12とを接続した連絡路である。なお、26、27は改質セル5の面内の改質ガスを採取するためのサンプリングポートである。

【0004】上記構成の従来の積層型改質器では、改質原料ガス供給孔11から連絡路21を通じて改質セル5の面内に流入した改質原料ガスは、改質セル5内で水素を主成分とする改質ガスに改質される。その改質ガスは改質セル5の面内で改質ガス排出孔12に向かって並流し、改質ガス排出孔12から外部に排出される。なお、図中矢印Aはガスの流れ方向を示す。この積層型改質器は、改質セルユニット3と加熱セルユニット4とが交互に積層されており、改質セルユニット3内での改質原料ガスの改質による吸熱と加熱セルユニット4での燃料ガスの燃焼による発熱とがバランスしており、全体として放熱が少なく、定常状態では改質率が高く、またコンパクトであるという利点を有している。

【0005】しかしながら、上記積層型改質器では、燃料電池の負荷変動により、燃焼量、改質量が大きく変化した場合に、一時的に改質率が大きく低下する場合があることが判明した。積層型改質器は、そのコンパクト性能故に、ポータブル電源や電気自動車用としての用途が考えられているが、こうした用途では負荷の変動が大きく、一時的にせよ改質率の大きな低下は、燃料電池での燃料欠乏を引き起こし、燃料電池の腐食という最悪の事態を招くおそれがある。

【0006】本願の発明者は、2枚の加熱セルユニット4に挟まれた改質セル5の面内の9箇所部位25に熱

電対を挿入して改質セル5の面内の温度分布を測定すると共に、改質ガス排出孔12以外のガスサンプリングポート26、27から改質ガスを採取して、燃焼量、改質量が大きく変化した場合に、一時的にせよ改質率が大きく低下する原因を調査した。調査の結果、改質セルユニット3内の改質量及び加熱セルユニット4内の燃焼量が大きく変化した直後には、燃料ガス供給孔15から供給される燃料ガスの量が大きく変わり加熱セルユニット4内の燃料ガスの濃度分布が均一でなくなり、そのため加熱セルユニット4内の燃料ガスの発熱量が内部で均一でなく、改質セル5の面内では低温部28及び高温部29が生じてしまい、高温部29の下流側での改質原料ガスの改質率が99%ときわめて高いのに対して、低温部28の下流側での改質原料ガスの改質率が69%と低く、改質ガス排出孔12では、85%と中間的な値になることが分かった。このことは、つまり、改質原料ガス供給孔11から連絡路21を通じて改質セル5内に流入した改質原料ガスは、改質セル5内の改質触媒を通るが、高温部29を通った改質原料ガスはほとんど改質されるものの、低温部28を通った改質原料ガスは、低温故に改質が進まず、十分に改質されないまま改質ガス排出孔12に達し、全体的には許容できない低い改質率にとどまることが判明した。なお、改質セルユニット3内の改質量及び加熱セルユニット4内の燃焼量が一定である定常状態では、加熱セルユニット4の内部では温度分布は小さく、改質セル5の面内の改質率の差異も小さいことが確認された。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の積層型改質器では、例えば、燃料電池の負荷により改質セルユニット3内での改質量及び加熱セルユニット4内での燃焼量が大きく変化した直後に、改質セル5の面内で低温部28及び高温部29が生じてしまい、改質セル5の低温部28での改質率が大きく低下するために、全体としての改質率が一時的でも低下してしまい、その結果燃料電池で燃料欠乏が起こり、燃料電池の腐食という事態を引き起こす可能性があるという問題点があった。

【0008】この発明は、上記のような問題点を解決することを課題とするものであって、改質セル内に著しい温度分布が生じて高い改質率を確保することができる積層型改質器を得ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1に係る積層型改質器は、改質セルの面内に、改質原料ガス供給孔から入った改質原料ガスを前記面内で折り返した後に改質ガス排出孔から排出させる仕切板が設けられている。

【0010】この発明の請求項2に係る積層型改質器では、改質セルユニットは、加熱セルユニットに隣接した第1の改質セルと、この第1の改質セルに隣接した第2

の改質セルとを備え、改質原料ガスは、改質原料ガス供給孔から前記第1の改質セルの面内に入って加熱セルユニットからの熱により改質ガスに改質され、その改質ガスは、前記第2の改質セルの面内を通して改質ガス排出孔から排出されるようになっている。

【0011】この発明の請求項3に係る積層型改質器では、第1の改質セルの面内に、改質原料ガスを面内で折り返す仕切板が設けられている。

【0012】この発明の請求項4に係る積層型改質器では、仕切板は、改質原料ガスを面内で複数回折り返すようになっている。

【0013】この発明の請求項5に係る積層型改質器では、改質原料ガスはメチルアルコールであり、仕切板はアルミニウムで構成されている。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、この発明の積層型改質器について説明するが、従来例の積層型改質器と同一または相当部分には同一符号を付して説明する。

【0015】実施の形態1

図1はこの発明の実施の形態1による積層型改質器の側面構成図、図2は図1の改質セルの平面構成図である。図において、100は改質セルユニットで、ペレットの改質触媒が充填された2段の改質セル50から構成されている。30は改質セル50の面内を第1区画31、第2区画32、第3区画33に区分けする仕切板、34は改質セル50の第1区画31の一端部に設けられ連絡路21を介して改質原料ガス供給孔11に接続された第1のマニホールド、35は第1区画31の他端部及び第2区画32の一端部に設けられた第2のマニホールド、36は第2区画32の他端部及び第3区画33の一端部に設けられた第3のマニホールド、37は第3区画33の他端部に設けられているとともに連絡路24を介して改質ガス排出孔12に接続された第4のマニホールドである。

【0016】上記構成の積層型改質器では、改質原料ガス供給孔11、連絡路21及び第1のマニホールド34を通じて改質セル50内に改質原料ガスが流入する。改質セル50の面内では、ガスは、第1区画31、第2のマニホールド35、第2区画32、第3のマニホールド36、第3区画33、第4のマニホールド37、連絡路24及び改質ガス排出孔12から外部に排出されるようになっており、その2回折り返し蛇行した経路の途中、加熱セルユニット4からの熱により水素を主成分とする改質ガスに改質される。なお、図中矢印Bはガスの流れ方向を示す。

【0017】従って、燃料電池の負荷により改質セルユニット50内での改質量及び加熱セルユニット4内での燃焼量を大きく変化した直後に、加熱セルユニット4内の燃料ガスの濃度分布の偏りに起因した燃焼ガスの発熱量の過渡的な変化に伴って、改質セル50の面内に高

温部と低温部とが生じた場合でも、全ての改質原料ガスは、第1区画31、第2区画32、第3区画33を流れて改質セル50の面内を通過し、高い確率で高温部の改質触媒を通過する。

【0018】本願の発明者は、軽量及び高熱伝導率のアルミニウムを用いて仕切板30を構成し、改質原料ガスとしてメタノールを用い、また銅-亜鉛系のペレット状の改質触媒を各区画31、32、33に充填して、スチームカーボン比1.5の条件で、改質及び燃料の量を（3倍～1/3倍）の範囲で運転試験を実施した。その結果、何れも場合も改質率は97%以上の高い改質率が得られた。

【0019】実施の形態2. 図3はこの発明の実施の形態2による積層型改質器の改質セルの平面構成図である。図において、30は改質セル51の面内を第1区画31、第2区画32、第3区画33、第4区画38及び第5区画39に区分けするアルミニウム製の仕切板、34は改質セル51の第1区画31の一端部に設けられた第1のマニホール、35は第1区画31の他端部及び第2区画32の一端部に設けられた第2のマニホール、36は第2区画32の他端部及び第3区画33の一端部に設けられた第3のマニホール、40は第3区画33の他端部及び第4区画38の一端部に設けられた第4のマニホール、41は第4区画38の他端部及び第5区画39の一端部に設けられた第5のマニホール、42は第5区画39の他端部に設けられているとともに連絡路24を介して改質ガス排出孔12に接続された第6のマニホールである。

【0020】上記構成の積層型改質器では、改質原料ガス供給孔11、連絡路21及び第1のマニホール34を通じて改質セル51の面内に改質原料ガスが流入する。改質セル51の面内では、ガスは、第1区画31、第2のマニホール35、第2区画32、第3のマニホール36、第3区画33、第4のマニホール40、第4区画38、第5のマニホール41、第5区画39、第6のマニホール42、連絡路24及び改質ガス排出孔12から外部に排出されるようになっており、その4回折り返し蛇行した経路の途中、加熱セルユニット4からの熱により水素を主成分とする改質ガスに改質される。なお、図中矢印Cはガスの流れ方向を示す。

【0021】この実施の形態2では、実施の形態1と比較して折り返し回数が2回から4回に増加して区画が3区画から5区画に分かれている分、改質原料ガスは改質効率の高い高温部をより確実に通過でき、高温部が局部的にしか発生しない場合でも高い改質効率を確保することができる。但し、区画数を増やすと構造が複雑化し、ガスの圧力損失も増加するので、改質セルの面積に応じて区画数を変化させ、面積が狭い場合には一回の折り返し回数でもよく、面積が大きくなる場合には、折り返し回数を増加させることが望ましい。

【0022】本願の発明者は、軽量及び高熱伝導率のアルミニウムを用いて仕切板30を構成し、改質原料ガスとしてメタノールを用い、また銅-亜鉛系のペレット状の改質触媒を各区画31、32、33、38、39に充填して、スチームカーボン比1.5の条件で、改質及び燃料の量を（3倍～1/3倍）の範囲で運転試験を実施した。その結果、何れも場合も改質率は97%以上の高い改質率が得られた。

【0023】実施の形態3. 図4はこの発明の実施の形態3の積層型改質器の側面構成図、図5は図4の第1の改質セルの平面構成図、図6は第2の改質セルAの平面構成図、図7は第2の改質セルBの平面構成図である。図において、52は加熱セルユニット4に隣接した第1の改質セル、53、54は第1の改質セル52の間に配設された第2の改質セルA、第2の改質セルBであり、第1の改質セル52、第2の改質セルA53及び第2の改質セルB54で、改質セルユニット200を構成している。30は改質セル52の面内を第1区画31、第2区画32及び第3区画33に区分けするアルミニウム製の仕切板、34は改質セル51の第1区画31の一端部に設けられ連絡路21を介して改質原料ガス供給孔11に接続された第1のマニホール、35は第1区画31の他端部及び第2区画32の一端部に設けられた第2のマニホール、36は第2区画32の他端部及び第3区画33の一端部に設けられた第3のマニホール、43は第3区画33の他端部、第2の改質セルA53及び第2の改質セルB54の端部に設けられているとともに改質ガス排出孔12に通路45を介して接続された第4のマニホール、44は第2の改質セルA53、第2の改質セルB54の端部に設けられた第5のマニホールである。第4のマニホール43は第1の改質セル52の出口部及び第2の改質セルA53の入口部であり、第5のマニホール44は第2の改質セルA53の出口部及び第2の改質セルB54の入口部である。

【0024】上記構成の積層型改質器では、改質原料ガス供給孔11、連絡路21及び第1のマニホール34を通じて第1の改質セル52の面内に改質原料ガスが流入する。第1の改質セル52の面内では、ガスは、第1区画31、第2のマニホール35、第2区画32、第3のマニホール36及び第3区画33を流れる。その後、そのガスは第4のマニホール43を通じて第2の改質セルA53の面内を一方向に流れ、引き続き第5のマニホール44から第2の改質セルB54の面内を一方向に流れ、通路45、改質ガス排出孔12から外部に排出される。なお、図中、矢印Dはガスの流れ方向を示す。

【0025】この実施の形態では、改質原料ガスは、第1の改質セル52の面内を2回折り返し蛇行した経路の途中、第1の改質セル52に隣接した加熱セルユニット4からの熱により水素を主成分とする改質ガスに改質さ

れる。この第1の改質セル52の面内では改質反応はほぼ完了しており、この後は、改質ガスは第2の改質セルA53及び第2の改質セルB54の面内を一方向に流れる。

【0026】本願の発明者は、軽量及び高熱伝導率のアルミニウムを用いて仕切板30を構成し、改質原料ガスとしてメタノールを用い、また銅-亜鉛系のペレット状の改質触媒を用い、スチームカーボン比1.5の条件で、改質及び燃料の量を(3倍〜1/3倍)の範囲で運転試験を実施した。その結果、何れも場合も改質率は99%以上の高い改質率が得られた。また、一酸化炭素濃度は0.8%と、実施の形態1及び実施の形態2の場合の1%に比べて低い値が得られた。

【0027】実施の形態1及び実施の形態2に比べて高い改質率(97%→99%)が得られたのは、第2の改質セルA53、第2の改質セルB54でも改質が進行したためである。また、実施の形態1及び実施の形態2に比べて一酸化炭素濃度が低くなったのは、第2の改質セルA53、第2の改質セルB54が、加熱セルユニット4に隣接する第1の改質セル52と比較して低温であり、改質温度が低くなるほど第2の改質セルA53、第2の改質セルB54の面内では反応平衡($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)が一酸化炭素濃度が低くなる方向にシフトするためである。改質後の一酸化炭素濃度が低い程、改質器の後工程に配置されたCO選択酸化器において空気を添加して一酸化炭素を酸化($\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 = \text{CO}_2$)して一酸化炭素の濃度を低下することが容易になる。

【0028】なお、上記実施の形態3では、高改質率化及び一酸化炭素の低濃度化のために、第1の改質セル52内に仕切板30を用いたが、一酸化炭素濃度の低濃度化だけを主目的としたときには、仕切板を削除してもよい。また、上記各実施の形態では、メタノール改質の場合を示したが、DMEや天然ガス、ブタンの改質の場合にもこの発明を適用することができ、また水蒸気改質以外に、改質セルユニットで一部の燃料を燃焼させながら改質する部分酸化改質や水蒸気改質と部分酸化改質の中間的な併用改質方式のものにも、この発明を適用することができる。また、積層型改質器に蒸発ユニットや一酸化炭素の選択酸化ユニットが組み込まれているものにもこの発明を適用することができる。また、改質原料ガスとして都市ガスを用いたときには、仕切板の材料として耐熱性の点からステンレス鋼が用いられる。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の請求項1に係る積層型改質器によれば、改質セルの面内に、改質原料ガス供給孔から入った改質原料ガスを前記面内で折り返した後に改質ガス排出孔から排出させる仕切板が設けられているので、加熱セルユニットに温度分布が生じた場合でも、改質原料ガスは、改質セルの面内の高温

部分を通過する確率が高くなり、それだけ高い改質率を確保することができる。また、一部の改質触媒が劣化した場合でも、従来のものと比較して劣化していない改質触媒を通過する確率が増えるので、劣化していない改質触媒で改質が賄われ、積層型改質器の寿命を長く保つことができる。

【0030】また、この発明の請求項2に係る積層型改質器によれば、改質セルユニットは、加熱セルユニットに隣接した第1の改質セルと、この第1の改質セルに隣接した第2の改質セルとを備え、改質原料ガスは、改質原料ガス供給孔から前記第1の改質セルの面内に入って加熱セルユニットからの熱により改質ガスに改質され、その改質ガスは、前記第2の改質セルの面内を通過して改質ガス排出孔から排出されるようになっているので、第1の改質セルと比較して低温の第2の改質セルの面内を改質ガスが通過するときに、反応平衡($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)が一酸化炭素濃度が低くなる方向にシフトし、一酸化炭素の濃度が低い改質ガスを得ることができる。

【0031】また、この発明の請求項3に係る積層型改質器によれば、第1の改質セルの面内に、改質原料ガスを面内で折り返す仕切板が設けられているので、一酸化炭素の濃度が低い改質ガスを得ることができるとともに、改質原料ガスは、第1の改質セルの面内の高温部分を通過する確率が高くなり、それだけ高い改質率を得ることができる。また、一部の改質触媒が劣化した場合でも、劣化していない改質触媒を通過する確率が高くなるので、劣化していない改質触媒で改質が賄われ、積層型改質器の寿命を長く保つことができる。

【0032】また、この発明の請求項4に係る積層型改質器によれば、仕切板は、改質原料ガスを面内で複数回折り返すようになっているので、それだけ改質原料ガスは、改質セルの面内の高温部分を通過する確率がより高くなり、より高い改質率を得ることができる。

【0033】また、この発明の請求項5に係る積層型改質器では、改質原料ガスとしてメチルアルコールを用いたときに、仕切板はアルミニウムで構成されているので、軽量、高熱伝導率、耐熱性及び低コストの仕切板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1による積層型改質器の側面構成図である。

【図2】 図1の改質セルの平面構成図である。

【図3】 実施の形態2による積層型改質器の平面構成図である。

【図4】 実施の形態3による積層型改質器の側面構成図である。

【図5】 図4の第1の改質セルの平面構成図である。

【図6】 図4の第2の改質セルAの平面構成図である。

【図7】 図4の第2の改質セルBの平面構成図である。

【図8】 従来の積層型改質器の側面構成図である。

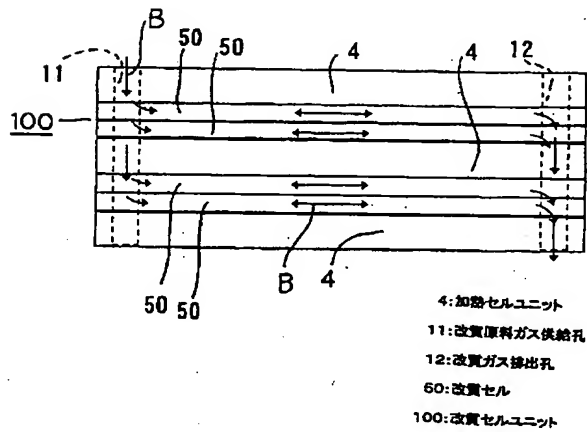
【図9】 図8の改質セルの平面構成図である。

【符号の説明】

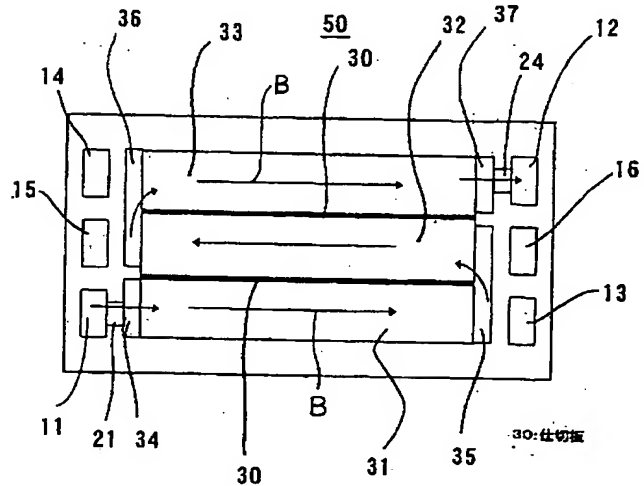
*

* 4 加熱セルユニット、11 改質原料ガス供給孔、12 改質ガス排出孔、50、51 改質セル、30 仕切板、52 第1の改質セル、53 第2の改質セルA、54 第2の改質セルB、100、200 改質セルユニット。

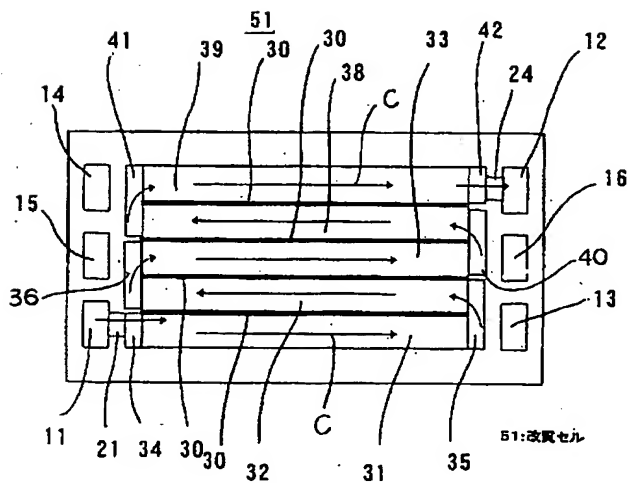
【図1】



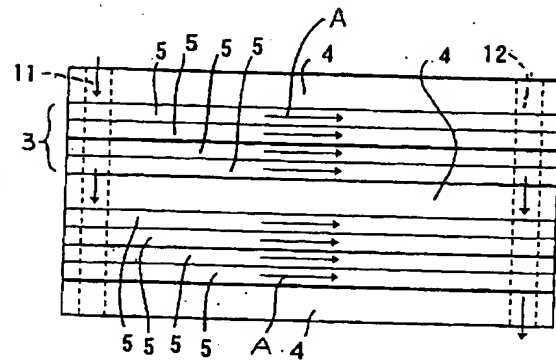
【図2】



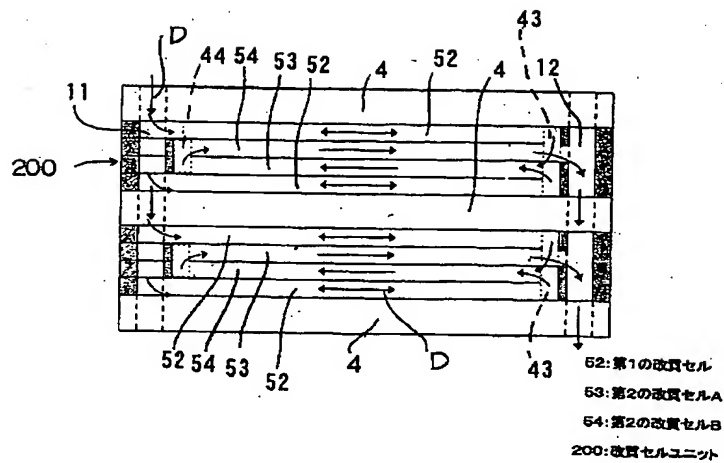
【図3】



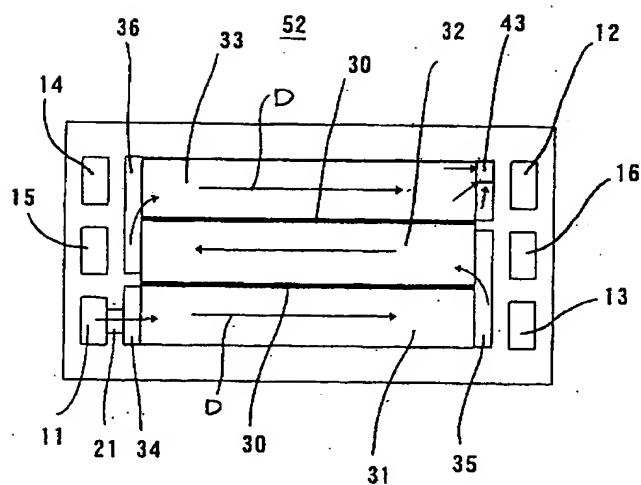
【図8】



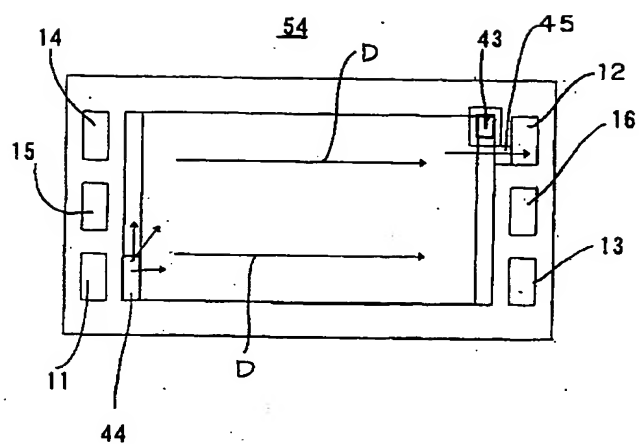
【図4】



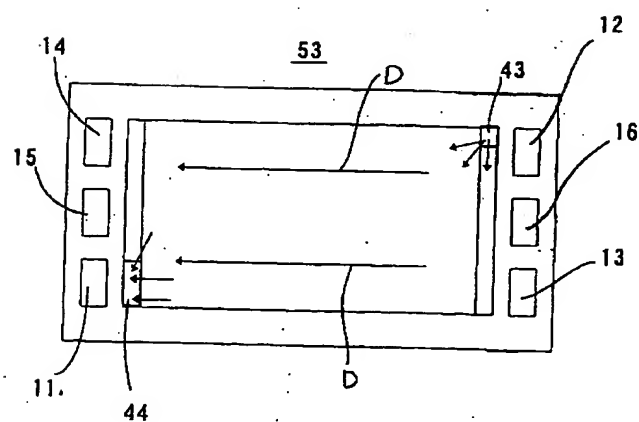
【図5】



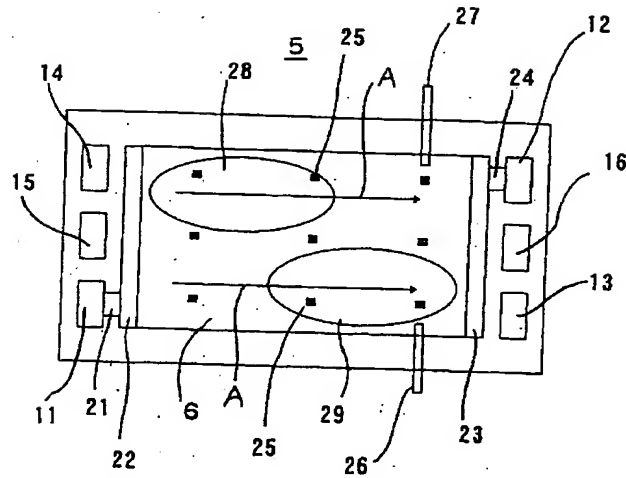
【図6】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 土野 和典
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 尾台 佳明
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA06 EB23 EB44 EB46
EC08